

Rec'd PTO 537 962
09 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055094 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/28, 65/20, 65/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014284

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 136.9 18. Dezember 2002 (18.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUBNER, Martin [DE/DE]; Hintere Liesgewann 24/8, 69124 Eppelheim (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN-COPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the single-step production of polyoxyalkylene glycols having a specific molecular weight by copolymerizing tetrahydrofuran and alpha, omega-diols as a comonomer in the presence of a heteropolyacid and a hydrocarbon. According to said method, a mixture of water and said hydrocarbon is distilled away from the polymerization. The inventive method is characterized by the fact that polymerization is terminated by adding water, comonomer, butanediol, or butanediol-water mixtures when said molecular weight has been reached.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxylalkylenglykolen eines bestimmten Molekulargewichts durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha, omega-Diolen als Comonomer in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs, bei dem ein Gemisch aus Wasser und diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdesilliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass beim Erreichen dieses Molekulargewichts die Polymerisation durch den Zusatz von Wasser, Comonomer, Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemischen abgebrochen wird.

WO 2004/055094 A1

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyoxoalkylenglykolen (Polyalkylenetherglykolen) durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha, omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs, bei dem aus der Copolymerisation ein Gemisch aus Wasser und diesem Kohlenwasserstoff abdestilliert wird und nach vollendeter Copolymerisation Butandiol, 10 Butandiol-Wasser Gemisch und/oder Comonomer zugegeben werden.

- Polyoxyalkylenglykole sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von elastischen Fasern, elastischen Konstruktionswerkstoffen und Beschichtungen. Man stellt sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im Folgenden als "THF" bezeichnet) oder 15 durch Copolymerisation von THF mit Oxiranen wie Ethylenoxid oder Propylenoxid oder mit alpha, omega-Diolen in Gegenwart kationischer Katalysatoren her. Es ist beispielsweise aus EP-A 126 471 bekannt, als Katalysatoren Heteropolysäuren zu verwenden. Durch dieses Verfahren werden Polyalkylenetherglykole einstufig zugänglich, während man nach anderen Verfahren zunächst die Ester der Polyoxyalkylenglykole 20 erhält, die vor ihrer Verwendung auf dem Gebiet der Polymeren noch zu den Polyoxyalkylenglykolen hydrolysiert werden müssen.

- Die Bestimmung eines bestimmten Ziel-Molekulargewichts bei der Heteropolysäure-katalysierten THF-Polymerisation durch Kontrolle der Menge und entsprechendes Zu- 25 dosieren der im Polymerisationssystem befindlichen Menge an Protonen-liefernden Verbindungen wie Wasser im Verlauf der Polymerisation über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist aus DE-A 41 08 047 bekannt.

- Ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von THF-Copolymeren mit al- 30 pha, omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure, ist aus der JP-A 10-87811 bekannt. Aus dem Polymerisationsreaktor wird dabei kontinuierlich ein Teil der Copolymerisationslösung entnommen und einem Verfahren zur Wasserabtrennung unterworfen. Nach 12 h wird die Polymerisation gestoppt. Für die beschriebene viermalige Wiederholung des Versuchs wird jedesmal frischer Katalysator verwendet. Dies ist 35 unwirtschaftlich, da für jede neue Polymerisation frischer Katalysator getrocknet werden muss.

- Es wurde festgestellt, dass sich die Heteropolysäure-Phase des Copolymerisationsan- 40 satzes je nach Dauer der Phasentrennung und Zeitaufwand für die Rückführung verändert. Viskosität und Farbe nehmen zu, was sich zum einen auf die Qualität des Polymerisationsproduktes, beispielsweise die Farbe des Endprodukts, andererseits auf

die Eigenschaften der Heteropolysäure wie z.B. Pumpbarkeit, Emulgierbarkeit, Standzeit aber auch auf die katalytischen Eigenschaften, auswirkt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, die Copolymerisation von THF mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren einfacher und wirtschaftlicher zu gestalten, indem Copolymere eines bestimmten Molekulargewichts zur Verfügung gestellt werden können und eine Möglichkeit zur mehrfachen Verwendung bzw. Rückführung des Katalysators gefunden wird. Das neue Verfahren sollte zudem Polyoxyalkylenglykole mit Einbauraten des Diol-Comonomers von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer ermöglichen.

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen eines bestimmten Molekulargewichts durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran (THF) und alpha,omega-Diolen als Comonomer in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs gefunden, bei dem ein Gemisch aus Wasser und Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass bei Erreichen dieses Molekulargewichts die Polymerisation durch den Zusatz von Wasser, Comonomer, Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemischen abgebrochen wird.

Mit dem neuen Verfahren lassen sich THF-Copolymere eines bestimmten Molekulargewichts einfach und sicher darstellen. Durch die Verwendung von Wasser, Comonomer, Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemischen zum Abbruch der Copolymerisation wird nicht nur eine Synthese von THF Copolymeren bestimmter Molekulargewichte möglich, sondern es entsteht eine Heteropolysäure enthaltende Katalysatorphase die sich, beispielsweise durch Rückführung wieder verwenden lässt. Durch den erfindungsgemäßen Abbruch der Copolymerisation entsteht eine gleichsam stabilisierte Heteropolysäure, die auch bei längerer Zwischenlagerung farblos, stabil und katalytisch aktiv bleibt.

Zum Abbruch der Copolymerisation werden erfindungsgemäß 0,1 bis 20 Gew.-% an Wasser, Comonomer, Butandiol und/oder Butandiol-Wasser-Gemisch, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die für die Copolymerisation vor dem Abbruch der Copolymerisation bereits verwendete Gesamtmenge an Tetrahydrofuran, Comonomer und Heteropolysäure, bei Erreichen des gewünschten Molekulargewichts des Zielpolymers zugesetzt. Bevorzugt wird Comonomer, Butandiol, Butandiol-Wasser-Gemisch, besonders bevorzugt Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemisch zugegeben. Dabei kann die elektrische Leitfähigkeit des Copolymerisations-Ansatzes mit dem mittleren Molekulargewicht des entstehenden Polymeren korreliert werden. Somit besteht die Möglichkeit durch den gezielten Ab-

bruch der Copolymerisation bei Erreichen eines bestimmten Wertes der Leitfähigkeit, das mittlere Molekulargewicht des entstehenden Copolymers gezielt und unter Einhaltung einer engen Molekulargewichtsverteilung festzulegen.

- 5 Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann beispielsweise mit Hilfe der Techniken, Schaltungen und Messanordnungen, wie sie von T. und L. Shedlovsky in A. Weissberger, B.W. Rossiter (Ed.) Techniques of Chemistry, Band I, Seite 163-204, Wiley-Interscience, New York, 1971, beschrieben sind, im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden. Als Leitfähigkeitsmessgeräte und Leitfähigkeitsmesszellen
10 können auch die im Handel erhältlichen Geräte und Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung erfolgreich im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Als Messelektroden können die üblichen Platin-Elektroden benutzt werden. Im Dauerbetrieb kann es vorkommen, dass die Elektroden sich im Laufe der Zeit mit Polymer oder Nebenprodukten der Polymerisationsreaktion belegen und dadurch die Messwerte verfälscht
15 werden. Es ist daher zweckdienlich, die Funktion der Elektroden zu überprüfen und die Elektroden erforderlichenfalls zu reinigen.

- Die Leitfähigkeit kann in der homogenen Reaktionsmischung, der Katalysatorphase, oder aber in der organischen Phase gemessen werden. Die letzteren beiden Möglichkeiten würden sich ergeben, wenn der Reaktor eine Ruhezone enthält, die eine Phasenseparation zulässt.
20

- Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich mit dem mittleren Molekulargewicht des entstehenden Copolymeren korrelieren, ist jedoch stark temperaturabhängig und
25 abhängig vom jeweils verwendeten organischen Kohlenwasserstoff (Schlepper). Dabei ergibt sich unter Berücksichtigung der jeweils verwendeten Heteropolysäure, THF des verwendeten Comonomers und der angewandten Polymerisationstemperatur eine praktisch lineare Beziehung zwischen der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit und dem mittleren Molekulargewicht des gebildeten Polymeren. Eine solche Beziehung ist
30 beispielhaft für das Reaktionssystem Dodecawolframatophosphorsäure/Neopentylglykol/THF/Wasser/Hexan bei einer Polymerisationstemperatur von 60°C in Fig. 1 dargestellt.

- In dem erfindungsgemäßen Verfahren, mit dem THF-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 1000 bis 2800 zugänglich sind, bedeutet dies einen Abbruch der
35 Copolymerisation bei einer Leitfähigkeit zwischen 0,1 – 5 μ S, bevorzugt zwischen 0,1 – 3 μ S und besonders bevorzugt zwischen 0,1 – 2,5 μ S. Zur besseren Stabilisierung der organischen Produktphase vor oxidativen Schädigung können dieser 10 – 500 ppm,

besonders bevorzugt 50 – 300 ppm eines Radikalfängers zugegeben werden. Als Radikalfänger eignen sich besonders 250 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-kresol (BHT).

5 Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts der im gebildeten Polymerisat enthaltenen Copolymeren verstanden.

10 Die nach dem Abbruch der Copolymerisation durch Phasentrennung resultierende Katalysatorphase ist stabil und kann längere Zeit gelagert und nach Bedarf wieder neu für weitere Copolymerisationen eingesetzt werden. Eine aus einem vorangegangenen Versuch erhaltene Katalysatorphase kann im nächsten Copolymerisationsversuch erneut eingesetzt werden, muss jedoch vor dem Wiederansatz von dem zum Abbruch zugesetzten Wasser, Comonomer, Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemisch befreit werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen.

15 Bei der Copolymerisation von THF mit alpha, omega-Diolen wird Reaktionswasser frei. Da Wasser zum einen die Katalysatoraktivität negativ beeinflusst und zum anderen als Kettenabbruchsreagenz (sogenanntes "Telogen") wirkt, ist es notwendig, zur Erreichung eines bestimmten Molekulargewichts das Reaktionswasser sowie das Kristallwasser aus der Copolymerisationsstufe zu entfernen.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Kohlenwasserstoffe sollen zur Azeotropbildung mit Wasser geeignet sein. Als Kohlenwasserstoff werden zum Beispiel aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt. Im Einzelnen sein z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Naphthalin genannt, von denen Pentan, Cyclopentan, Hexan und Octan bevorzugt sind und Pentan besonders bevorzugt ist.

30 Die Kohlenwasserstoffe werden dem Copolymerisationsgemisch (bestehend aus THF und Neopentylglykol (NPG) zu Beginn der Reaktion in einer Menge von 1×10^{-4} Gew.-% (entsprechend 1 ppm) bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch aus alpha, omega-Diol und THF, bevorzugt 1 ppm bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 ppm bis 10 Gew.-%, zugegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Kohlenwasserstoff in den Kopf der Destillationskolonne zur Abtrennung des Gemisches aus Kohlenwasserstoff und Wasser einzuleiten. Über die Gesamtmenge an Wasser, die aus der Copolymerisation ausgeschleust wird, kann das jeweilige Molgewicht eingestellt werden.

40 Als Comonomere werden alpha,omega-Diole außer 1,4-Butandiol wie zum Beispiel C_2 - bis C_{10} -Alkandiole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2-

Methylbutandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, niedermolekulare THF-Copolymere mit den hier genannten alpha, omega-Diolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton oder deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt werden als Comonomere niedermolekulare Comonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton und Neopentylglykol, besonders bevorzugt Neopentylglykol eingesetzt. 1,4-Butandiol ist kein Comonomer im Sinne dieser Erfindung, da es zum Homopolymer Polytetrahydrofuran führt und kein Copolymer ergibt.

Es können auch Gemische aus Tetrahydrofuran, Wasser und 2-Methylbutandiol eingesetzt werden, wobei der Anteil an 2-Methylbutandiol an derartigen Gemischen zwischen 100 ppm und 60 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch betragen kann.

Es werden erfindungsgemäß 1 bis 60 Gew.-% des alpha,omega-Diols bezogen auf das eingesetzte Tetrahydrofuran, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% in die Copolymerisation eingesetzt.

Die Copolymerisation des THF mit alpha, omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren als Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie zum Beispiel in EP-A 126 471 beschrieben ist.

Heteropolysäuren, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind anorganische Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolysäuren mindestens zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Heteropolysäuren entstehen aus jeweils schwachen mehrbasigen Sauerstoffsäuren eines Metalles, wie Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie eines Nichtmetalles, wie Arsen, Jod, Phosphor, Selen, Silizium, Bor und Tellur als partielle gemischte Anhydride. Als Beispiele seine die Dodecawolframphosphorsäure $H_3(PW_{12}O_{40})$ oder die Decamolybdophosphorsäure $H_3(PMo_{12}O_{40})$ genannt. Die Heteropolysäuren können als zweites Zentralatom auch Aktinoide oder Lanthanoide enthalten (s.Z. Chemie 17 (1977), Seiten 353 bis 357 bzw. 19 (1979), 308). Die Heteropolysäuren können allgemein durch die Formel $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$ mit n = Wertigkeit des Elementes Y (z.B. Bor, Silizium, Zink) beschrieben werden (s. auch Heteropoly- und Isopoly-oxomtalates, Berlin; Springer 1983). Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Katalysatoren Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Siliziummolybdänsäure und Siliziumwolframsäure besonders gut geeignet.

Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren können sowohl getrocknet (1 bis 10 Mol Wasser/Mol Heteropolysäure) oder ungetrocknet (10 bis 40 Mol Wasser/Heteropolysäure) in der Copolymerisation verwendet werden.

Das im Copolymerisationsreaktor vorhandene Wasser, bei dem es sich zum Teil um Kristallwasser aus der Heteropolysäure und zum Teil um während der Reaktion entstandenes Wasser handelt, wird als Gemisch des mit dem Frischzulauf zugesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser bei einer Temperatur von 40° bis 120°C, besonders
5 bevorzugt von 50 bis 70°C und einem Druck von 150 mbar bis 2 bar, bevorzugt 230 mbar mit Hilfe einer üblichen Destillationseinrichtung direkt aus der Copolymerisation, das heißt aus dem Copolymerisationsreaktor ohne zwischengeschaltete Aufarbeitungsschritte wie Phasentrennungen, abgetrennt.

10 Der entstehende Brüden wird bevorzugt in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen; jedoch sind auch Quench und Einspritzkondensatoren möglich. Das anfallende Kondensat wird zur Auskreisung des Wassers der Lösemittelaufarbeitung zugeführt. Besonders günstig ist eine teilweise Rückführung des Kondensats in den Reaktor, d.h. eine Abführung der Reaktionswärme mittels Siedekühlung. Zur Erreichung
15 möglichst hoher Wassergehalte im abzuziehenden Kondensat kann zwischen Reaktor und Kondensator noch eine mehrstufige, mit dem Rückführkondensat als Rücklauf beaufschlagte Gegenstrom-Rektifikationskolonne eingefügt sein.

In einer weiteren Ausführungsform wird gleichzeitig mit dem Gemisch des in die Copolymerisation eingesetzten Kohlenwasserstoffs mit Wasser THF abdestilliert, welches
20 abhängig vom Kohlenwasserstoff ein ternäres Azeotrop bilden kann.

Der im Gemisch mit Wasser abdestillierte Kohlenwasserstoff oder die Gemische von Wasser und Kohlenwasserstoff mit Tetrahydrofuran können mit einem geeigneten festen Adsorbtionsmittel, beispielsweise an Molekularsiebe getrocknet und erneut in die Copolymerisation zurückgeführt werden. Auch eine Phasentrennung in eine wässrige
25 Phase und eine Kohlenwasserstoff-Phase ist denkbar. Die wässrige Phase enthält bis 5 Gew.-% an THF, bevorzugt < 1 Gew.-%. Ferner enthält sie in Konzentrationen < 1 Gew.-% den jeweiligen Kohlenwasserstoff. THF und der Kohlenwasserstoff können
30 durch destillative Aufarbeitung der wässrigen Phase zurückgewonnen werden und zurückgeführt werden. Die wässrige Phase kann jedoch auch verworfen werden.

In der nach dem Abtrennen des Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisches verbliebene Copolymerisationslösung (enthaltend THF, Heteropolysäure und Copolymeres) wird die
35 Leitfähigkeit bestimmt, bis der gewünschte Wert erreicht ist. Dann wird zum Abbruch der Copolymerisation die erfindungsgemäß erforderliche Menge an Wasser, Comonomer, Butandiol und/oder Butandiol-Wasser-Gemisch zugegeben. Danach wird die Copolymerisationslösung bevorzugt in einen Phasenscheider überführt. Durch Zugabe von weiteren Mengen an Kohlenwasserstoff trennt man die Heteropolysäure aus der Produktphase ab. Dieses an sich, beispielsweise aus EP-A 181 621 bekannte Verfahren
40

führt zur Nachfällung der Heteropolysäure aus der organischen Phase. Als Kohlenwasserstoff wird bevorzugt der bereits in die Copolymerisation eingesetzte Kohlenwasserstoff verwendet.

- 5 Die obere organische Phase enthält die Hauptmenge des Copolymerisats und THF sowie geringe Restmengen an Heteropolysäure oder deren Folgeprodukten. Deren Anteil übersteigt in der Regel 0,03 Gew.-%, bezogen auf den Copolymerisationsaustrag, nicht. Dennoch wurde erkannt, dass diese Restmengen des Katalysators und seiner Folgeprodukte abgetrennt werden müssen, da sie die Eigenschaften der
- 10 Copolymere zu deren Weiterverarbeitung nachteilig beeinflussen.

- Die destillative Abtrennung des THF's vom Copolymerisat kann vor oder nach der Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Filtration, wie zum Beispiel Ultrafiltration, Adsorption an festen Adsorptionsmitteln und/oder mit
- 15 Hilfe von Ionentauschern erfolgen, wobei Filtration und Adsorption an festen Adsorptionsmitteln bevorzugt ist. Bevorzugt erfolgt die Filtration ohne vorherige Abtrennung des THF's durch Destillation.

- Die Adsorption an den genannten festen Adsorptionsmittel kann auch mit einer Neutralisation des Polymerisationsaustrags durch Basen kombiniert werden. Als Basen
- 20 kommen z.B. die Hydroxide und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle in Betracht.

- Die Adsorption erfolgt bevorzugt an Aktivkohle und/oder Metalloxiden und/oder Ionentauschern bei Temperaturen von 10 bis 75°C, bevorzugt bei 20°C bis 70°C. Besonders
- 25 bevorzugt erfolgt die Abtrennung in Aufarbeitungsstufe a) an Ionenaustauschern und/oder Aktivkohle. Als Metalloxide finden bevorzugt Natriumhydroxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Lanthanoxid und/oder Calciumoxid Verwendung.

- 30 Geeignete Aktivkohle kann beispielsweise von der Firma Merck, Darmstadt oder in Form des Handelsproduktes Aktivkohle Typ CPG UF 8x30 von der Firma Chemviron Carbon bezogen werden.

- Geeignete Ionentauscher sind beispielsweise Anionentauscher wie das Handelsprodukt Lewatit® MP 600R, der von der Firma Bayer AG, Leverkusen, bezogen werden kann, gemischte Ionentauscher wie zum Beispiel das Handelsprodukt SordolitR®, das
- 35 von der Firma Serva, Heidelberg bezogen werden kann, oder Molekularsiebe mit Porengrößen von 3 bis 10 Å.

Die erfindungsgemäße Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Adsorption an festen Adsorptionsmitteln wird bevorzugt im Festbett bei einer Belastung von im allgemeinen 0,2 bis 5 kg/l*h, insbesondere 0,4 bis 4 kg/l*h (kg Polymerisationsaustrag pro l Adsorptionsmittel pro Stunde), verwendet.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, in semi-batch Fahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Die bevorzugte Variante ist diskontinuierlich.

Bei kontinuierlicher Fahrweise wird frisches Monomer THF in Gegenwart von Wasser
10 (0,1 – 5 Gew.%, bevorzugt 0,1 – 3,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 – 2 Gew.% THF, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomer THF und Comonomer, beispielsweise Neopentylglykol, über eine Füllstandsregelung gesteuert, in den Reaktor eindosiert. Zweckmäßigerweise wird frische Zulauflösung in dem Maße zugeführt, wie Produkt und nicht umgesetztes Monomer aus der Reaktionsapparatur ausgetragen werden.
15 Auf diese Weise kann auch die Verweilzeit, mithin die Polymerisationszeit, gesteuert werden, womit ein weiteres Mittel zur Beeinflussung und Einstellung des mittleren Molekulargewichts des entstehenden Polymeren zur Verfügung steht. Im Allgemeinen wird die Copolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur beim chargenweisen Verfahren während eines Zeitraums von 0,5
20 bis 70 Stunden, vorzugsweise von 5 bis 50 Stunden und besonders bevorzugt von 10 bis 40 Stunden durchgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren werden üblicherweise Verweilzeiten von 1 bis 50 und vorzugsweise von 10 bis 40 Stunden eingestellt. Zu Beginn einer kontinuierlichen Umsetzung benötigt das beschriebene Reaktionssystem eine gewisse Zeit bis sich ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat und während
25 der es vorteilhaft sein kann, den Reaktorauslass geschlossen zu halten, also keine Produktlösung aus der Reaktionsapparatur auszutragen. Mit Hilfe einer in die Copolymerisationslösung entstandenen Leitfähigkeitsmesszelle kann die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen werden.

30 Für die diskontinuierliche, halb-diskontinuierliche und kontinuierliche Fahrweise wird zweckmäßigerweise die Heteropolysäure in Mengen von 1 bis 300 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 5 bis 150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der verwendeten Monomeren (Monomere THF und Comonomer alpha,omega-Diole), eingesetzt. Es ist auch möglich größere Mengen an Heteropolysäure zum Reaktionsgemisch zu geben.

35

Die Heteropolysäure kann in fester Form der Umsetzung zugeführt werden, worauf sie durch das Inkontaktbringen mit den weiteren Reaktanten nach und nach unter Ausbildung der flüssigen Katalysatorphase geht. Man kann auch so verfahren, dass man die feste Heteropolysäure mit dem zu verwendenden alpha,omega Diol und/oder dem THF
40 anmischt und die dabei erhaltene Katalysatorlösung als flüssige Katalysatorphase in

den Reaktor leitet. Dabei kann sowohl die Katalysatorphase als auch das monomere Ausgangsmaterial im Reaktor vorgelegt werden. Es können aber auch beide Komponenten gleichzeitig in den Reaktor eingeleitet werden.

- 5 Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C vorgenommen. Vorteilhaft wird dabei unter Atmosphärendruck gearbeitet, die Umsetzung unter Druck, vornehmlich unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, kann sich aber gleichfalls als zweckmäßig und vorteilhaft erweisen.
- 10 Die Reaktoren sollten sowohl bei der chargenweisen, der semi-batch-Fahrweise als auch bei der kontinuierlichen Verfahrensweise mit leistungsfähigen Mischeinrichtungen, beispielsweise Rührwerken, ausgestattet sein.

- 15 Als Reaktor sind alle dem Fachmann bekannten Flüssigreaktoren mit inerter oder/und externer freie Flüssigkeitsoberfläche zur notwendigen Abdampfung der wasserhaltigen Brüden, bei denen in der Flüssigkeit genügend hohe Scherkräfte zur Suspendierung der Katalysatorphase in der homogenen Monomer/Polymerphase erreicht werden, geeignet (Rührkessel, Umlaufreaktoren, Strahlschlaufe, pulsierte Einbauten). Eine besonders günstige Bauart ist die Ausführung als Strahlschlaufe, da hier die notwendige
- 20 Temperierung des Reaktors auf einfache Weise in den Flüssigumlaufstrom integriert werden kann. Aus der Reaktionsmischung wird kontinuierlich oder diskontinuierlich das wasserhaltige Gemisch des Kohlenwasserstoffs abgedampft und der Wassergehalt des Reaktorinhaltes so auf reaktionstechnisch günstige Werte eingestellt.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei beliebige Inertgase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden können. Die Reaktanden werden vor ihrer Verwendung von gegebenenfalls darin enthaltenem Wasser und Peroxiden befreit.

- 30 Die Umsetzung kann in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktorarrangements, beispielsweise in Rohrreaktoren, welche mit Innenausbauten ausgestattet sind, die eine gute Durchmischung des emulsionsartigen Copolymerisationsansatzes gewährleisten oder aber auch in Rührkesselkaskaden ausgeführt werden.

- 35 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyoxyalkylenglykole, insbesondere Copolymere von THF und Neopentylglykol, wirtschaftlich und in guter Ausbeute, selektiv und mit einer engen Molekulargewichtsverteilung sowie in reiner Form erhalten werden. Die Copolymere weisen Einbauraten des α,ω -Diol-Comonomers von
- 40 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, und mittlere Molekulargewichte M_n

10

von 600 bis 6000 auf. Die erfindungsgemäß herstellbaren Polyoxyalkylenglykole finden beispielsweise zur Herstellung spezieller Polyurethane, die als hochelastische Verbundwerkstoffe geeignet sind. Ein Polyurethanpolymer, welches die erfindungsgemäß herstellbaren Copolymere beinhaltet, weist eine hohe Verlängerung nach dem Bruch, eine geringe Spannungsänderung bei Verlängerung, einen geringen Hystereseverlust beim Ausdehnen und Zusammenziehen sowie eine hohe Elastizität auch bei extremer Kälte auf.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

10

Beispiele

Bestimmung der Farbzahl

15 Die vom Lösungsmittel befreiten Polymer werden unbehandelt in einem Flüssigkeitsfarbmeßgerät LICO 200 der Fa. Dr. Lange vermessen. Es werden Präzisionsküvetten Typ Nr. 100-QS (Schichtdicke 50 mm, Fa. Helma) verwendet.

Bestimmung der OH-Zahl

20

Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

25 Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

Bestimmung Copolymerisationsverhältnis

30

Das Copolymerisationsverhältnis wurde mit $^1\text{H-NMR}$ mit einem Gerät der Fa. Bruker, Gerätetyp: dpx 400; 400 MHz, Log. Standard: Tetramethylsilan (TMS) unter Verwendung des Lösungsmittels CDCl_3 bestimmt.

35 Zur Berechnung der Einbaurate werden die Integrale I der Methylgruppensignale des Neopentylglykols (NPG) (0.8 – 1.1 ppm) und die der inneren CH_2 -Gruppen der Polytetrahydrofuran-Einheiten (1.4 – 2.0 ppm) herangezogen:

$$\frac{I_{\text{NPG}} \times 4}{I_{\text{THF}} \times 6} = \text{Einbaurate}$$

Bestimmung der Leitfähigkeit

Elektrode: LTA 01 Glas/Platin 2-Elektrodenmeßzelle, K ca. 0,1 cm⁻¹; Firma Knick
5 Konduktometer (Auswerteeinheit): Knick 702 Firma WTW

Das Messgerät berechnet aus dem gemessenen Strom auf Grundlage des Ohm'schen Gesetzes zunächst den Leitwert der Messlösung und – unter Einbeziehung der Zellkonstante – den Leitfähigkeitswert. Der Temperaturabgleich erfolgt manuell an der
10 Auswerteeinheit.

Beispiel 1

In einem 2 l doppelwandigen Reaktor mit einer Magnetrührvorrichtung und angeschlossener Destillationskolonne (50 cm) mit kombiniertem Wasserabscheider wurde ein Gemisch aus 800 g THF, 48 g Neopentylglykol und 50 g Pentan zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurden unter Rühren 197 g einer hydratisierten Dodecaphosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 20 - 40$ ex Firma Merck), gegeben. Die Temperatur des Heizmediums (Öl) wurde auf 94°C eingestellt. Die Reaktions-
20 temperatur wurde auf 65°C gehalten. Die Leitfähigkeit betrug beim Start der Copolymerisation 150 μS .

Das während der Reaktion abdampfende THF/Pentan/Wassergemisch wurde in der Kolonne aufgetrennt. Das Pentan/Wasser-Gemisch wird über Kopf genommen, und im
25 Wasserabscheider kondensiert. Der Sumpf der Kolonne besteht hauptsächlich aus THF und wird in die Polymerisationsstufe zurückgeführt. Das Pentan-Wasser-Gemisch zerfällt in zwei Phasen, wobei die obere organische Phase in den Kopf der Kolonne zurückläuft. Die untere Wasserphase wird verworfen. Während der Reaktion wurden 19 g Wasser abgetrennt.

30 Nach 22 h wurde die Reaktion bei einer Leitfähigkeit von 2,1 μS durch Zugabe von 5 g Wasser und 250 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT) und 600g Hexan abgebrochen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die untere wässrige Katalysatorphase (236 g) abgelassen und drei Tage gelagert.

35 Die obere Phase (809 g) wurde bei 20°C über ein Festbett, gefüllt mit einem Anionentauscher (Volumen: 1 l) der Marke Bayer Lewatit® MP 600 R, geleitet.

Danach wurde THF und Heptan am Rotationsverdampfer bei 140°C und einem Druck von 20 mbar abgetrennt und ein Copolymeres mit einer OH-Zahl von 60 mg KOH/g Copolymer erhalten. Die NPG-Einbaurrate beträgt 11,4 mol%. Weitere Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen.

5

Beispiel 2

Die aus Beispiel 1 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wird in Versuch 2 eingesetzt.

- 10 Die Anfangsleitfähigkeit beträgt 42 μS . Nach 18 h Laufzeit und einer Leitfähigkeit von 2,1 μS wird die Reaktion abgebrochen. Die Aufarbeitung liefert 236 g einer wässrigen HPA-Phase. Weitere Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Vergleichsbeispiel V1

15

Die aus Beispiel 2 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wird in Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt. Die Anfangsleitfähigkeit beträgt 27 μS . Nach 22 h Laufzeit und einer Leitfähigkeit von 2,1 μS wird die Reaktion durch Abschalten von Heizung und Rührer abgebrochen

20

Die Aufarbeitung liefert 240 g einer wässrigen HPA-Phase die drei Tage gelagert wird. Weitere Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die zurückgewonnene Heteropolysäure-Phase wurde nach 3 Tagen fest, war nicht mehr rückführbar und nicht mehr einsetzbar. Die Farbe der Heteropolysäure-Phase veränderte sich von farblos nach dunkelblau.

25

Bsp.	THF [g]	NP G [g]	HPA ¹⁾ - Phase [g]	Temp. [°C]	Laufzeit [h]	Zugabe von Wasser bei Reaktionsende [g]	Leitfähigkeit [μS]	EDR [%]	OH-Zahl	Einbau NPG [mol%]	Farbzahl
1	800	48	197*	65	21	5	2,1	34	60	11,4	10
2	800	48	236	65	18	10	2,2	32,5	62	11,8	9
V1	800	48	236	65	22	-	2,1	33,6	63	12,2	10

¹⁾ HPA = Heteropolysäure

EDR = Eindampfrückstand

Beispiel 3

In einem 1 l doppelwandigen Reaktor mit einer Magnetrührvorrichtung und angeschlossener Destillationskolonne (50 cm) mit kombiniertem Wasserabscheider wurde ein Gemisch aus 590 g THF, 30 g Neopentylglykol und 60 g Hexan zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurden unter Rühren 150 g einer hydratisierten Dodecaphosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit $x = 20 - 40$ ex Firma Merck), gegeben. Die Temperatur des Heizmediums (Öl) wurde auf 94°C eingestellt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 65°C gehalten.

10

Das während der Reaktion abdampfende THF/Hexan/Wassergemisch wurde in der Kolonne aufgetrennt. Das Hexan/Wasser-Gemisch wird über Kopf genommen, und im Wasserabscheider kondensiert. Der Sumpf der Kolonne besteht hauptsächlich aus THF und wird in die Polymerisationsstufe zurückgeführt. Das Hexan-Wasser-Gemisch zerfällt in zwei Phasen, wobei die obere organische Phase in den Kopf der Kolonne zurückläuft. Die untere Wasserphase wird verworfen. Während der Reaktion wurden 20,7 g Wasser abgetrennt.

20

Nach 19 h wurde die Reaktion bei einer Leitfähigkeit von 3,2 μS durch Zugabe von 5 g Wasser und 250 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT) und 600g Hexan abgebrochen. Nach erfolgter Phasentrennung wird die untere wässrige Katalysatorphase (208 g) abgelassen und drei Tage gelagert.

25

Die obere Phase (475 g) wurde bei 20°C über ein Festbett, gefüllt mit einem Anionentauscher (Volumen: 1 l) der Marke Bayer Lewatit® MP 600 R, geleitet.

30

Danach wurde THF und Heptan am Rotationsverdampfer bei 140°C und einem Druck von 20 mbar abgetrennt und ein Copolymeres mit einer OH-Zahl von 70 mg KOH/g Copolymer erhalten. Weitere Daten sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 4

Die aus Beispiel 3 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wird in Versuch 4 eingesetzt.

Nach 24 h Laufzeit und einer Leitfähigkeit von 3,6 μS wird die Reaktion durch Zugabe von 5 g Wasser abgebrochen. Die Aufarbeitung liefert 199 g einer wässrigen HPA-Phase.

35

Vergleichsbeispiel 2

- Die aus Beispiel 4 abgetrennte wässrige Heteropolysäure-Phase wird in Vergleichsbeispiel 2 eingesetzt. Nach 25 h Laufzeit und einer Leitfähigkeit von 2,3 μS wird die
- 5 Reaktion ohne Zugabe von Wasser durch Abstellung der Heizung abgebrochen. Die Aufarbeitung liefert 170 g einer wässrigen HPA-Phase.

- Die zurückgewonnene Heteropolysäure-Phase wurde nach 3 Tagen fest, war nicht mehr rückführbar und nicht mehr einsetzbar. Die Farbe der Heteropolysäure-Phase
- 10 veränderte sich von farblos nach dunkelblau.

Weitere Daten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Bsp	THF [g]	NP G [g]	HPA ¹⁾ - Phase [g]	Temp. [°C]	Lauf- zeit [h]	Zugabe von Wasser bei Reaktions- ende [g]	Leit- fähig- keit [μS]	EDR [%]	OH- Zahl
3	590	30	150*	65	19	5	3,2	30,0	70
4	590	30	199	65	24	5	3,6	29,6	75
V 2	590	30	169	65	25	-	2,3	33,4	58

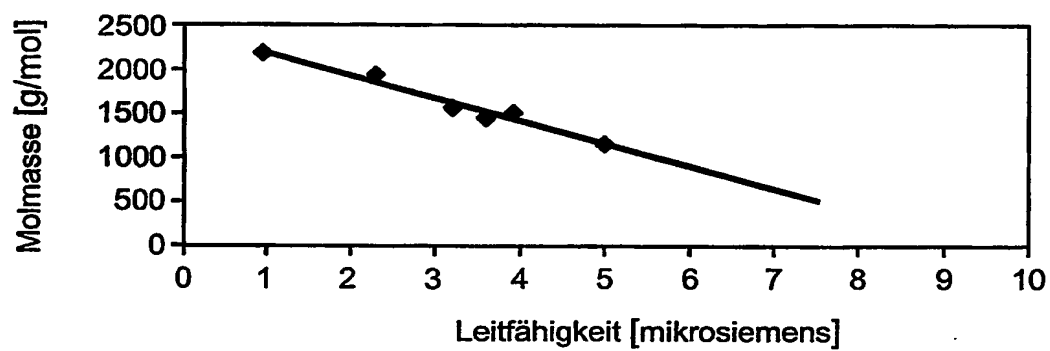
¹⁾ HPA = Heteropolysäure

- 15 EDR = Eindampfrückstand

Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxylalkylenglykolen eines bestimmten Molekulargewichts durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und
5 alpha, omega-Diolen als Comonomer in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs, bei dem ein Gemisch aus Wasser und diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass beim Erreichen dieses Molekulargewichts die Polymerisation durch den Zusatz von Wasser, Comonomer, Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemischen abgebrochen wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen 0,1 – 10 Gew.% an Wasser, Comonomer, Butandiol oder Butandiol-Wasser-Gemisch, bezogen auf die für Copolymerisation bereits verwendete Gesamtmenge an
15 Tetrahydrofuran, Comonomer und Heteropolysäure, zugesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Erreichen des Molekulargewichts durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Copolymerisationsansatzes bestimmt.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasser-, Comonomer-, Butandiol, oder Butandiol-Wasser-Zusatz bei einer Leitfähigkeit von 0,1 bis 5 μ S erfolgt
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Neopentylglykol als alpha, omega-Diol verwendet wird.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/14284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/20 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10 087812 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 7 April 1998 (1998-04-07) abstract claim 4; example 1	1-5
A	EP 0 503 392 A (BASF AG) 16 September 1992 (1992-09-16) the whole document claim 1	1-5
A	EP 0 158 229 A (ASAHI CHEMICAL IND) 16 October 1985 (1985-10-16) the whole document claim 1	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 April 2004

Date of mailing of the international search report

15/04/2004

Name and mailing address of * - ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14284

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10087812	A	07-04-1998	NONE	
EP 0503392	A	16-09-1992	DE 4108047 A1	17-09-1992
			DE 59208766 D1	11-09-1997
			EP 0503392 A2	16-09-1992
			ES 2104749 T3	16-10-1997
			JP 3181668 B2	03-07-2001
			JP 5070585 A	23-03-1993
			US 5395959 A	07-03-1995
EP 0158229	A	16-10-1985	JP 1964405 C	25-08-1995
			JP 6099554 B	07-12-1994
			JP 61204223 A	10-09-1986
			JP 2004299 C	20-12-1995
			JP 7013139 B	15-02-1995
			JP 60203633 A	15-10-1985
			JP 61120830 A	07-06-1986
			JP 61123626 A	11-06-1986
			JP 2017441 C	19-02-1996
			JP 7030176 B	05-04-1995
			JP 61123628 A	11-06-1986
			DE 3563447 D1	28-07-1988
			EP 0158229 A1	16-10-1985
			US 4658065 A	14-04-1987
			US 4792627 A	20-12-1988
			KR 8701646 B1	18-09-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentantrag

PCT/EP 03/14284

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G65/20 C08G65/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 10 087812 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 7. April 1998 (1998-04-07) Zusammenfassung Anspruch 4; Beispiel 1	1-5
A	EP 0 503 392 A (BASF AG) 16. September 1992 (1992-09-16) das ganze Dokument Anspruch 1	1-5
A	EP 0 158 229 A (ASAHI CHEMICAL IND) 16. Oktober 1985 (1985-10-16) das ganze Dokument Anspruch 1	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 10087812	A	07-04-1998	KEINE		
EP 0503392	A	16-09-1992	DE	4108047 A1	17-09-1992
			DE	59208766 D1	11-09-1997
			EP	0503392 A2	16-09-1992
			ES	2104749 T3	16-10-1997
			JP	3181668 B2	03-07-2001
			JP	5070585 A	23-03-1993
			US	5395959 A	07-03-1995
EP 0158229	A	16-10-1985	JP	1964405 C	25-08-1995
			JP	6099554 B	07-12-1994
			JP	61204223 A	10-09-1986
			JP	2004299 C	20-12-1995
			JP	7013139 B	15-02-1995
			JP	60203633 A	15-10-1985
			JP	61120830 A	07-06-1986
			JP	61123626 A	11-06-1986
			JP	2017441 C	19-02-1996
			JP	7030176 B	05-04-1995
			JP	61123628 A	11-06-1986
			DE	3563447 D1	28-07-1988
			EP	0158229 A1	16-10-1985
			US	4658065 A	14-04-1987
			US	4792627 A	20-12-1988
			KR	8701646 B1	18-09-1987